

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357821

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 35/34

H01L 35/16

(21)Application number : 11-168390

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 15.06.1999

(72)Inventor : SATO YASUTOKU

KONISHI AKIO

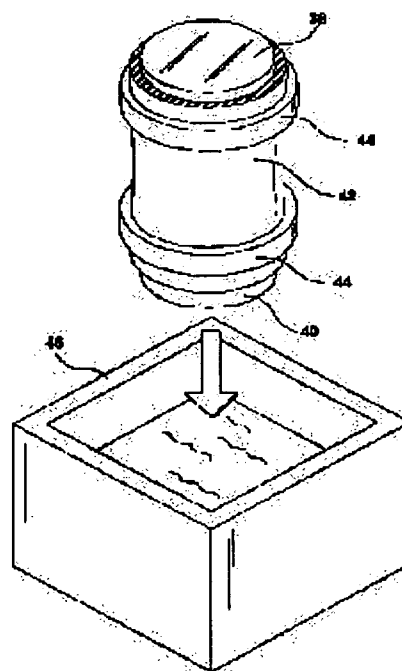
SASAKI KIYOJI

IKEDA KEISUKE

(54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIAL OR ELEMENT, AND MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC MODULE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a thermoelectric semiconductor material or element that is effective for improving thermoelectric performance, and a method for manufacturing a thermoelectric module.

SOLUTION: The powder and solvent of a semiconductor material are filled into a rubber tube 42, and both the ends of the rubber tube 42 are fixed by a fixing ring 44 while upper and lower directions are sealed by an upper cover 38 and a lower cover 40. Then, the rubber tube 42 is dipped into an oil bath 46, hydraulic loading is utilized, and the semiconductor material in the rubber tube 42 is uniformly pressed from a side surface.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-357821
(P2000-357821A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 35/34
35/16

識別記号

F I

H 0 1 L 35/34
35/16

ターマコト* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-168390

(22) 出願日 平成11年6月15日 (1999. 6. 15)

(71) 出願人 000001236

株式会社小松製作所
東京都港区赤坂二丁目3番6号

(72) 発明者 佐藤 泰徳

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究所内

(72) 発明者 小西 明夫

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究所内

(74) 代理人 100071054

弁理士 木村 高久

最終頁に続く

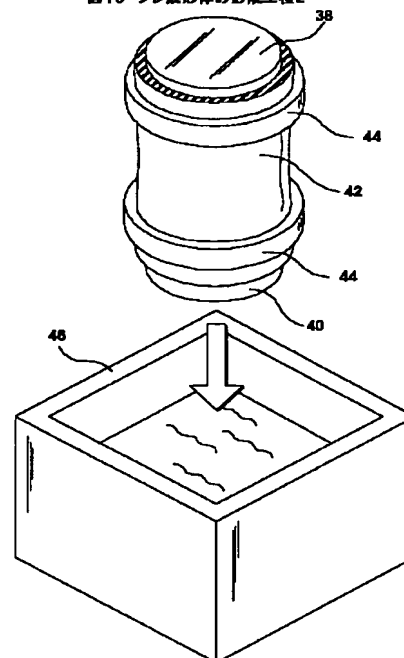
(54) 【発明の名称】 熱電半導体材料または素子の製造方法および熱電モジュールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱電性能の向上に有効な熱電半導体材料または素子の製造方法および熱電モジュールの製造方法を提供する。

【解決手段】 ラバーチューブ (42) 内に半導体材料の粉末と溶媒とを充填し、上部カバー (38) と下部カバー (40) で上下方向を封止した状態でラバーチューブ (42) の両端を固定リング (44) で固定する。その後、このラバーチューブ (42) をオイルバス (46) 中に浸漬し、油圧を利用して該ラバーチューブ (42) 内の半導体材料を側面から均等に押圧する。

図19 プレ成形体の形成工程2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層状構造化合物の結晶粒（10）を含む半導体材料（12）を押圧して熱電半導体材料または素子を製造する方法において、

前記押圧は、

一の軸に対して直交する少なくとも 3 つの方向から行うことを特徴とする熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 2】 前記押圧は、

前記半導体材料の材料外縁（24）の全ての側面に対して同時に行うことを特徴とする請求項 1 記載の熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 3】 前記押圧は、

前記結晶粒の自由起立配向を生じさせることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 4】 前記半導体材料は、

急冷凝固法によって作製した球状粉（20）であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 5】 層状構造化合物の結晶粒（10）を含む半導体材料（12）の一の軸に沿った動きを拘束する工程と、

前記動きを拘束した状態で前記一の軸に対して直交する少なくとも 3 つの方向から前記半導体材料を押圧する工程とを具備する熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 6】 一の軸に対して直交する少なくとも 3 つの方向から、層状構造化合物の結晶粒（10）を含む半導体材料（12）を押圧して、P 型および N 型の熱電半導体素子を形成する工程と、

前記 P 型および N 型の熱電半導体素子の上面および下面に、前記一の軸上に位置する一対の電極（50）を形成する工程とを具備する熱電モジュールの製造方法。

【請求項 7】 層状構造化合物の結晶粒（10）を含むプレ成形体（13）をダイス（16）から押し出して、熱電半導体材料または素子を製造する方法において、前記プレ成形体は、

一の軸に沿って C 面が起立配向した結晶粒を複数有し、前記押し出しは、

前記プレ成形体の前記一の軸と該プレ成形体の押し出し方向とを一致させて行うことを特徴とすることを特徴とする熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 8】 層状構造化合物の結晶粒（10）を含むプレ成形体（13）をダイス（16）から押し出して、熱電半導体材料または素子を製造する方法において、前記プレ成形体は、

一の軸に沿って C 面が起立配向し、かつ、該 C 面が該一の軸と直交する他の軸に対して向いた結晶粒を複数有し、

前記押し出しは、

前記プレ成形体の前記一の軸と該プレ成形体の押し出し方向とを一致させるとともに、該プレ成形体の前記他の軸と平行な方向に圧力をかけて行うことを特徴とすることを特徴とする熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 9】 前記プレ成形体は、

前記一の軸に対して直交する少なくとも 3 つの方向から該プレ成形体を押圧して形成することを特徴とする請求項 7 または請求項 8 記載の熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 10】 前記プレ成形体は、

急冷ロール法によって作製した薄状粉（18）を積層して形成し、

前記押し出しは、

前記薄状粉の積層軸と前記押し出し方向とを一致させて行うことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 記載の熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 11】 前記プレ成形体は、

急冷凝固法によって作製した球状粉（20）を押圧して形成されることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 10 のいずれかに記載の熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 12】 層状構造化合物の結晶粒（10）を含む半導体材料（12）の一の軸に沿った動きを拘束する工程と、

前記動きを拘束した状態で前記一の軸に対して直交する少なくとも 3 つの方向から前記半導体材料を押圧してプレ成形体を形成する工程と、

前記プレ成形体をダイス（16）に投入し、前記一の軸に沿って押し出す工程とを具備する熱電半導体材料または素子の製造方法。

【請求項 13】 一の軸に対して直交する少なくとも 3 つの方向から、層状構造化合物の結晶粒（10）を含む半導体材料（12）を押圧してプレ成形体を形成する工程と、

前記プレ成形体をダイス（16）に投入し、前記一の軸に沿って押し出す工程して、P 型および N 型の熱電半導体素子を形成する工程と、

前記 P 型および N 型の熱電半導体素子の上面および下面に、前記一の軸上に位置する一対の電極（50）を形成する工程とを具備する熱電モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電半導体材料または素子の製造方法および熱電モジュールの製造方法に関し、特に、熱電性能の向上に有効な熱電半導体材料または素子の製造方法および熱電モジュールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から熱電気現象を利用した熱電素子が熱交換器や温度センサとして利用されている。熱電気

現象は、ペルチェ効果、トムソン効果およびゼーベック効果の総称であり、それぞれ次のように説明される。

【0003】ペルチェ効果とは、異種金属の接合点に電流を流すと、該接合点に熱の発生または吸収が起こる現象であり、トムソン効果とは、温度勾配を有する金属に電流を流すと、該金属内で熱の発生または吸収が起こる現象である。電子冷却器として使用されるペルチェ素子は、上記ペルチェ効果を利用した熱電素子である。

【0004】ゼーベック効果とは、異種金属の接合点を異なる温度に保つと起電力が試料の高温側と低温側に生ずる現象であり、温度センサとして使用される熱電対は、このゼーベック効果を利用した熱電素子である。

【0005】上記のような熱電素子は、構造が簡単で安定な特性を有し、取扱が容易であることから、半導体レーザの温調や小型冷蔵庫への適用に向けて広く研究開発が進められている。

【0006】上記熱電素子の形成材料としては、ビスマス(Bi)およびアンチモン(Sb)からなる群から選択された1種または2種と、テルル(Te)およびセレン(Se)からなる群から選択された1種または2種とからなる合金が現在使用されている。これらの化合物は、層状構造化合物であり、結晶構造に起因する熱電気的特性に異方性を有する半導体材料である。

【0007】上記のような層状構造化合物からなる半導体材料を加工して、結晶粒の微細化および配向度の向上を図る技術としては、一方向凝固法、ホットプレス、押し出し法等の様々な技術が知られている。

【0008】一方向凝固法とは、結晶の成長方向が制御された溶製材を生成する方法であり、この方法によれば、優れた配向度を有する多結晶材料が得られる。一方向凝固法の具体例としては、ブリッジマン法が知られている。ただし、この一方向凝固法によって生成された多結晶材料には、材料強度が弱いという課題がある。従って、この方法によって得られた多結晶材料をそのまま熱電半導体素子として用いることは好ましくない。

【0009】ホットプレスは、溶製材の粉末等を一軸方向に圧縮して、材料強度の向上が図られた多結晶材料を生成する方法である。一軸方向に圧縮する理由は、外力によって結晶配向を強制的に揃えるためである。これらの方法によれば、上記一方向凝固法の材料強度が弱いという課題が解決され、配向性に優れた多結晶材料が得られる。

【0010】押し出し法は、粉末またはこの粉末を成形したものをダイスに投入し、このダイス内の材料をパンチを用いて押し出しながら圧縮成形する方法である。この押し出し法を開示した先行文献としては、特開昭63-138789号公報、特開平8-186299号公報および特開平10-56210号公報がある。この方法によれば、材料全体に強い力がかかるため、より微細な結晶粒を得ることができ、かつ、材料強度も向上する。

【0011】従って、結晶の配向性および材料強度の面から、ホットプレス、冷間プレス、押し出し法が現在熱電半導体素子の製造方法として広く利用されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年、より優れた熱電性能を有する熱電素子が望まれており、上述した従来技術をより発展させた新規な技術が求められている。

【0013】そこで、本発明は、熱電性能の向上に有効な熱電半導体材料または素子の製造方法および熱電モジュールの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する手段として、以下に示すアプローチを行ったので、ここに説明する。

【0015】まず、本発明の基本事項である層状構造化合物の結晶構造について説明する。結晶構造についての知識は本発明の理解に有用であるため、以下詳細に説明する。

【0016】図1は、層状構造化合物の結晶構造を示す模式斜視図である。同図は、V族元素とVI族元素とを2対3の組成比で含む層状構造化合物の結晶構造を示したものである。また、同図に示す結晶構造は、V族元素として、ビスマス(Bi)およびアンチモン(Sb)を、VI族元素として、セレン(Se)およびテルル(Te)を想定したものである。

【0017】同図に示すように、V族元素とVI族元素の化合物は、六方晶構造を有し、同図中六角形で示した部分が層状構造化合物の基底面であり、C面と称される結晶面である。層状構造化合物は、このC面がC軸方向に多数積層されるとともにA軸およびB軸方向に広がった構造を有する。

【0018】キャリアは、このC面と平行方向に最も流れやすいため、層状構造化合物の単結晶が最も電気的異方性の高い材料であると言える。しかし、前述したように層状構造化合物は、層間の結合力が層面内の結合力よりも弱いため、単結晶のまま熱電材料として使用することは材料強度の面で好ましくない。

【0019】例えば、ビスマス-テルル系の層状構造化合物では、テルル原子の間に弱いファン・デル・ワールス結合が存在するため、著しい劈開性を有し、単結晶に近い状態では、熱電素子としての耐久性が不足している。そこで、通常は、層状構造化合物の多結晶が熱電半導体材料として使用される。

【0020】図2は、層状構造化合物の多結晶の構造を示す模式斜視図である。同図に示すように、層状構造化合物の多結晶は、微細な結晶粒10の集合体であり、単結晶よりも優れた材料強度を得ることができる。

【0021】また、各結晶粒10の界面(以下、「結晶粒界」という)では、フォノンが散乱されるため、複数

の結晶粒10からなる多結晶体によって形成された熱電素子は、熱伝導率が低くなる傾向にある。従って、多結晶は、熱電性能の面からも好ましい構造である。

【0022】一方、前述したように、キャリアは、層状構造化合物のC面に沿って流れやすいという性質を有するため、図2に示すように、各結晶粒10のC面が全て

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa}$$

ここで：Z＝性能指数×10⁻³（1/K）；α＝ゼーベック係数（μV/K）；σ＝導電率（μΩ⁻¹cm⁻¹）；κ＝熱伝導率（mW/cmK）；ρ＝電気抵抗率（μΩ・cm）上式で表される。

【0024】上式を参照すれば、結晶粒10を微細化して熱伝導率κを低下させるとともに、各結晶粒10を起立配向させて電気抵抗率ρを低くすることが熱電性能の向上につながる事がわかる。

【0025】従来のホットプレスおよび冷間プレス等の一軸プレスでは、半導体材料を一軸方向に圧縮することで、一種の起立配向状態を実現し、その結果として、電気抵抗率ρの低下をねらっている。

【0026】図3は、一軸プレスによる結晶粒の配向傾向を示す模式斜視図である。同図に示す六角形のオブジェクトは、図2に示した結晶粒10を簡略化して示したものであり、該オブジェクトの六角面が結晶粒10のC面を表すものとする。同図に示すように、多結晶材料を一軸方向に押圧すると、該多結晶材料中に含まれた結晶粒10は、外力から加えられた圧力によって、一定の方向に一軸配向しようとする。

【0027】このとき結晶粒10が配向する方向は、押圧方向に対してC面が直交する方向である。実際には、同図に示すような完全な配向は得られないが、一軸プレスによって加工された多結晶材料は、この状態に近づく傾向がある。

【0028】従来は、同図に示したC面の配向方向を通電方向に設定し、電気抵抗率ρの低下を図っていたのである。しかし、一軸プレスによって製造された熱電半導体素子の電気抵抗率ρは、思った程低くなく、同図に示すような完全に配向した状態からは、ほど遠いものであることが予想される。

【0029】そこで、発想の転換を図り、C面を一定の方向に揃えるのではなく、キャリアの進行方向に対して起立させるという点に着目して、次のような状態を考えてみた。

【0030】図4は、自由起立配向した結晶粒の状態を示す模式斜視図である。同図に示すように、キャリアの進行方向をZ軸とした場合に、結晶粒10のC面がX軸およびY軸に対してどのように向いているかに拘わらず、該C面がZ軸に沿って起立している状態（以下、「自由起立配向」という）であれば、電気抵抗率ρを低

キャリアの進路に沿って起立した状態（以下、「起立配向」という）が最も電気抵抗率が低くなる。従って、多結晶材料を用いる場合には、各結晶粒10を起立配向させることが熱電性能を向上させる上で重要となる。

【0023】ここで、熱電素子の熱電性能は、[式1]

…(1)

下させることができる。

【0031】この自由起立配向は、図3に示した一定方向の配向とは異なり、結晶粒10のC面がX軸およびY軸に対してどのように向いていてもよいという自由度を有する。このような自由度が許容されることにより、従来の一軸プレスという固定概念から逸脱した工程を適用することができる。

【0032】このような観点から創作行為を繰り返した結果、「一の軸（即ち、通電方向）に対して直交する少なくとも3つの方向から押圧する」という発想を得た。つまり、結晶粒のC面は、押圧方向と直交する方向に向く性質があるため、通電方向に直交する方向から押圧すれば、結晶粒のC面が通電方向と平行に揃うことになる。

【0033】ただし、「通電方向に直交する方向から押圧」する点に関しては、従来の一軸プレスについても同様のことが言える。しかし、上記発想には、「少なくとも3つの方向から押圧する」という特有の概念が含まれており、従来の一軸プレスとは異なる。この3つの方向から押圧するという概念は、前述した自由度が許容されることによって初めて適用できる概念であり、従来の一軸プレスから容易に想到できるものではない。

【0034】続いて、熱電半導体素子の性能を一層向上させるべく、押し出し法についても検討を加えたので、その結果を以下に説明する。

【0035】押し出し法は、前述したように、結晶粒の微細化と配向度の向上に有効な手段である。しかし、従来の押し出し法では、確かに微細化は図られるが、配向度が思った程向上しないことがわかった。この原因は、主に、押し出し材料の配向性にあると考えられる。

【0036】即ち、押し出し法で使用される押し出し材料は、前述したように、粉末を成形したもの（以下、「プレ成形体」という）が一般的である。粉末は、結晶配向がバラバラであるため、これを単に押し出しても、押し出されるまでに結晶配向が揃いきれず、不十分な状態で成形されてしまうものとする。

【0037】そこで、プレ成形体の結晶配向を揃えてから押し出す構成について検討してみた。ここで、重要な点は、プレ成形体の配向方向と押し出し方向との関係である。即ち、プレ成形体の配向性がいかに優れていても、押し出し時にプレ成形体に加わる圧力が該プレ成形

10

20

30

40

50

体の配向性を活かすものでなければ、逆に、結晶配向を乱す原因になるからである。

【0038】従って、プレ成形体の配向方向と押し出し方向との関係を定義づけるためには、まず、押し出し法の特徴を十分理解しておく必要がある。

【0039】押し出し法は、前述したように、ダイス内に投入した多結晶材料をパンチで押し出す方法である。この押し出しに使用されるダイスは、押し出し方向に沿った絞り形状を有するため、このダイスを通過した多結晶材料は、圧縮される。即ち、押し出し法では、多結晶材料がダイス壁面からの垂直抗力を受けて、押し出し方向と直交する方向に絞られるのである。

【0040】このことは、押し出しによって、前述した自由起立配向が多結晶材料内で作り出されるであろうことを示す重要な考え方である。この点に着目してさらに考察してみると、プレ成形体の結晶配向を押し出しによって作り出される配向と一致させれば、押し出しによる配向制御が効率的に働くという発想が得られる。即ち、「プレ成形体の結晶配向と押し出し方向とを一致させる」のである。

【0041】本発明は、前述した「一の軸に対して直交する少なくとも3つの方向から押圧する」という発想と、「プレ成形体の結晶配向と押し出し方向とを一致させる」という2つの発想に基づいて、前述した課題の解決を図ろうとするものである。

【0042】

【発明の実施の形態】（発明の概要）上記発想に基づいて想到された本発明の一の特徴は、層状構造化合物の結晶粒を含む半導体材料の押圧を、一の軸に対して直交する少なくとも3つの方向から行うことにある。一の軸とは、熱電半導体素子の通電方向に相当する軸であり、この軸に対して直交する方向からの押圧により、結晶粒のC面が通電方向と平行な状態に近づく。

【0043】また、少なくとも3つの方向からの押圧により、半導体材料中に結晶粒の自由起立配向が生じ、電気抵抗率 ρ の低下が図られる。この自由起立配向は、従来の一軸プレスによって達成される一軸配向とは異なり、比較的自由度の高い配向である。

【0044】上記のような自由起立配向を有する材料は、熱電性能の異方性が高いため、熱電半導体材料として有用である。加えて、押し出し法によって達成される結晶配向と類似の結晶配向を有するため、押し出し材料としても有用である。自由起立配向を生じさせる本発明は、従来の一軸プレスに対して、多軸プレスと表現することもできる。

【0045】本発明の第2の特徴は、プレ成形体のC面の起立軸と該プレ成形体の押し出し方向とを一致させることにある。押し出し法は、プレ成形体の押し出し方向に結晶粒のC面が起立するという特性を有するため、プレ成形体のC面の起立軸と押し出し方向とを一致させ

ば、押し出し時に結晶粒に働く力がプレ成形体の結晶配向に適合したものとなり、配向度の向上が期待できる。

【0046】（第1の形態）本発明の第1の形態は、自由起立配向を有する熱電半導体材料または熱電半導体素子を製造する発明である。以下、図5乃至図9を参照しながら、本発明の第1の形態の構成を説明する。尚、以下の説明では、この第1の形態によって製造される熱電半導体材料または熱電半導体素子をプレ成形体と称する。

【0047】図5は、円形のプレ成形体を形成する工程の実行状態を示す模式斜視図である。同図に示すように、本発明の第1の形態では、まず、半導体材料12を一の軸に対して直交する少なくとも3つの方向から押圧する。ここで、該半導体材料12の材料外縁24は、円柱形状であるものと想定する。即ち、該円柱形状の中心軸に直交する少なくとも3つの方向から、該円柱形状の側壁を押圧するのである。

【0048】この時の押圧は、円柱形状の上面と下面をフリーにした状態で行ってもよく、また、円柱形状の上面と下面に支えを設けて、半導体材料12の上下方向の動きを拘束した状態で行ってもよい。上下方向の動きを拘束した状態で押圧すれば、圧縮による材料の伸びが抑えられるため、圧縮率が高くなり、より強固な成形体を得られる。

【0049】同図に示すように、半導体材料12とは、急冷ロール法によって作製された薄状粉18と、遠心アトマイズ法等の急冷凝固法によって作製された球状粉20と、一方向凝固法によって得られた溶製材を粉砕して作製された粉砕粉22とを含む概念である。

【0050】これらの材料は、前述した層状構造化合物であり、薄状粉18は、結晶粒のC面が膜厚に対して垂直に配向した多結晶薄膜であり、球状粉20は、結晶粒のC面が放射状に配向した多結晶粒であり、粉砕粉22は、結晶粒のC面が一定の方向に配向した多結晶粉末である。これらの多結晶材料は、いずれも熱電半導体の分野で公知の材料であり、その製造方法の詳細な説明は省略する。

【0051】半導体材料12を押圧する押圧方向Pは、同図に示すように、該円柱形状の中心軸に対して放射状に設定することが好ましく、より好ましくはその側面の全周全てを均等な力で同時に押圧する。側面とは、円柱の中心軸を取り囲む面を意味する。円柱形状の側面全周を均等に押圧する方法は、後述の実施例で詳述する。

【0052】図6は、図5に示した工程によって得られたプレ成形体の配向状態を示す模式図である。同図

(a)は図5の平面図であり、同図(b)は図5の側面図である。図5の工程によって得られたプレ成形体13は、同図(a)および(b)に示すように、材料外縁24が押圧によって圧縮された形状となる。

【0053】その結果、結晶粒10が押圧された方向と

直交する方向に起立し、円柱形状の中心軸が結晶粒 10 の C 面の起立軸になる。そして、得られたプレ成形体 13 は、同図 (b) の拡大図に示すように、結晶粒 10 が自由起立配向した状態となる。

【0054】尚、上記押圧を加熱しながら行えば、プレ成形体 13 は焼結体となり、必要に応じてカッティングすれば、そのまま熱電半導体素子として使用することができる。また、この段階で得られたプレ成形体 13 を押し出し材料として使用すれば、より配向度の高い熱電半導体を得ることができる。この例については後述する。

【0055】図 7 は、矩形のプレ成形体を形成する工程の実行状態を示す模式斜視図である。同図に示すように、本発明は、半導体材料 12 の材料外縁 24 が矩形の場合にも適用可能である。この場合には、押圧方向 P を該矩形の全側面に設定する。例えば、同図に示すように、半導体材料 12 の材料外縁 24 が直方体である場合には、該直方体の 4 つの側面に対してそれぞれ押圧方向 P を設定する。材料外縁 24 が五角柱、六角柱等の多角柱の場合も同様に、該多角柱の側面に対してそれぞれ押圧方向 P を設定すれば、結晶粒の自由起立配向を生じさせることができる。

【0056】図 8 は、図 7 に示した工程によって得られたプレ成形体の配向状態を示す模式図である。同図 (a) は図 7 の平面図であり、同図 (b) は図 7 の側面図である。図 7 の工程によって得られたプレ成形体 13 も前記円形のプレ成形体と同様に、材料外縁 24 が押圧によって圧縮された形状となる。

【0057】その結果、結晶粒 10 が押圧された方向と直交する方向に起立し、直方体の中心軸が結晶粒 10 の C 面の起立軸になる。そして、得られたプレ成形体 13 は、同図 (b) の拡大図に示すように、結晶粒 10 が自由起立配向した状態となる。

【0058】図 9 は、図 5 および図 7 に示した工程によってプレ成形体の内部で起こる現象を概念的に示す模式斜視図である。同図に示すように、半導体材料 12 中に含まれた結晶粒 10 は、当初 C 面の向きがバラバラであるが、側面からの押圧によって強制的に起立し、C 面が一の軸、即ち、C 面の起立軸に対して平行になる。

【0059】このとき、結晶粒 10 は、C 面の起立軸を取り囲む方向から絞り込まれるように押圧されるため、プレ成形体の結晶配向は、自由起立配向となる。従って、この C 面の起立軸を通電方向に設定すれば、電気抵抗率 ρ の低い熱電半導体素子を製造することができる。

【0060】以上説明したように、本発明の第 1 の形態によれば、層状構造化合物からなる半導体材料が多軸プレスされるため、該半導体材料中に自由起立配向を生じさせることができる。その結果、電気抵抗率 ρ の低い熱電半導体材料が得られ、熱電性能の向上が期待できる。

【0061】また、この自由起立配向は、押し出し法によって生じる結晶配向に類似するため、本発明の第 1 の

形態によって製造したプレ成形体は、押し出し材料として好適である。この点については、次の第 2 の形態で詳細に述べる。

【0062】(第 2 の形態) 本発明の第 2 の形態は、配向度の向上に有効な押し出し方法を提供する発明である。尚、以下の説明では、前述した第 1 の形態に準ずる構成要素については、同一の符号を用いてその説明を省略する。

【0063】図 10 は、本発明の第 2 の形態に係る円形押し出し工程の実行状態を示す斜視図である。同図に示すように、本発明の第 2 の形態では、C 面が起立配向したプレ成形体 13 をダイス 16 から押し出して、プレ成形体 13 がさらに圧縮された押し出し成形体 14 を形成する。

【0064】ここで重要な点は、プレ成形体 13 の C 面の起立軸と該プレ成形体 13 の押し出し方向とを一致させることである。これは、次の理由によるものである。

【0065】まず、押し出し法とは、A0 の径で投入されたプレ成形体 13 を一定の方向に押し出して、A1 の径に圧縮する方法である。この押し出される間に、プレ成形体 13 中の結晶粒 10 は、ダイス 16 の側壁全周からの垂直抗力を受けて変形する。その結果、得られた押し出し成形体 14 中の結晶粒 10 は、押し出し方向と平行に C 面が起立することになる。即ち、押し出し法では、押し出し方向が C 面の起立軸になる。

【0066】従って、プレ成形体 13 の結晶配向を揃え、その C 面の起立軸と押し出し方向とを一致させれば、プレ成形体 13 の結晶配向が押し出しによって一層揃えられる方向に働くため、配向度がより向上する。本発明では、起立配向を有するプレ成形体 13 がその起立軸に沿って押し出されるため、優れた結晶配向を有する押し出し成形体 14 が得られる。

【0067】ここで、図 10 中の拡大図 1 に示したように、プレ成形体 13 の結晶配向が自由起立配向である場合を考えてみる。即ち、このプレ成形体 13 は、前述した第 1 の形態によって形成されたものである。同拡大図 1 に示すように、このプレ成形体 13 の段階では、まだ完全な起立状態ではないが、ダイス 16 から押し出して圧縮すると、同図中の拡大図 2 に示すように、より良好な起立状態となる。即ち、この押し出しは、プレ成形体 13 の結晶配向をより一層揃える方向に働くのである。

【0068】逆に、プレ成形体 13 の結晶配向がランダムである場合を考えてみると、このランダムな配向を起立状態にするためには、膨大なエネルギーが必要になるため、押し出しのみでは、好適な起立配向を得られない場合が多い。同様に、C 面の起立軸と押し出し方向との間に大きな角度差がある場合には、押し出しのみでは、この角度差を十分に埋めることができないため、配向度の向上はそれ程望めない。即ち、起立しきれない結晶粒が残った状態で押し出し成形体 14 となるのである。こ

の点は、従来あまり認識されていなかった点である。

【0069】これは、例えば、次のような状態を考えてみれば容易に理解できると思われる。つまり、C面が押しだし方向に対して90°倒れた状態の結晶粒を想定してみると、この結晶粒は、押し出されてゆく過程において、90°倒れた状態から徐々に立ち上がってゆき、C面が押し出し方向と平行になる状態に向かうものと考えられる。

【0070】従って、C面の配向方向と押し出し方向との角度差が大きければ大きいほど、結晶粒の立ち上がり10に必要なエネルギーが大きくなるため、押し出し過程で十分立ち上がれない結晶粒が残ることになる。

【0071】そこで、本発明では、押し出しの出発材料であるプレ成形体13の段階からある程度の配向度を持たせておき、このプレ成形体13の配向方向と押し出し方向とを一致させることで、結晶粒が立ち上がり易い状態としている。従って、本発明の第2の形態で使用するプレ成形体13は、前述の第1の形態によって得られた配向性の高いものであることが好ましい。

【0072】図11は、本発明の第2の形態に係る矩形押し出し工程の実行状態を示す斜視図である。同図に示すように、プレ成形体13のC面の起立軸と押し出し方向とを一致させる概念は、円柱形状のダイス16を用いて円柱形状プレ成形体13を押し出す場合に限られず、矩形のダイス16を用いて矩形のプレ成形体13を押し出す場合にも適用可能である。

【0073】この場合にも、同図中の拡大図1に示した不完全な自由起立配向が、同図中の拡大図2に示すように、好適な状態となる。尚、同図に示した矩形のダイス16は、プレ成形体13をY軸方向に圧縮し、Z軸方向に伸長した押し出し成形体14を形成するものであるが、図12に示すようなX軸およびY軸の両方向に圧縮する形状のダイス16を用いてもよい。このとき、X軸方向とY軸方向の圧縮比を同じ（即ち、 $A0/A1=B0/B1$ ）にしてもよい。

【0074】図12は、本発明の第2の形態に係る積層材料を用いた押し出し工程の実行状態を示す斜視図である。同図に示すように、プレ成形体13としては、急冷ロール法によって作製した薄状粉18を積層したものを10用いてもよい。この場合には、該薄状粉18の積層方向と押し出し方向とを一致させて押し出しを行う。

【0075】同図中の拡大図1に示すように、薄状粉18の結晶配向は、単にプレス成形したものに比べて好適であり、薄状粉18を積層したプレ成形体13を用い15れば、その好適な結晶配向が維持された状態で押し出しが行われる。その結果、同図中の拡大図2に示すように、好適な自由起立配向を有する押し出し成形体14が得られる。尚、同図に示した矩形ダイス16は、プレ成形体13をX軸およびY軸の両方向に圧縮するものであるが、図11に示したようなY軸方向にのみ圧縮する形状

のダイス16を用いてもよい。

【0076】図13は、一軸プレスによって形成したプレ成形体13を押し出す工程を示す斜視図である。同図に示すように、プレ成形体13としては、ホットプレスや冷間プレス等の一軸プレスによって形成したものを10用いてもよい。一軸プレスによって形成したプレ成形体は、プレス方向と直交する方向がC面の起立軸となるため、この起立軸と押し出し方向とを一致させれば、優れた結晶配向を有する押し出し成形体14が得られる。

【0077】ここで、前述した第1の形態によって形成したプレ成形体13と異なる点は、第1の形態によって形成したプレ成形体13は、自由起立配向を有するのに対し、一軸プレスによって形成したプレ成形体13は、同図中の拡大図1に示すように、一軸配向を有することである。

【0078】従って、この点に留意すれば、一軸プレスによってC面がY軸方向に向いたプレ成形体13を用いる場合には、該プレ成形体13をY軸方向にのみ圧縮するダイス16を用いることが好ましいと考えられる。これは次のような理由によるものである。

【0079】即ち、同拡大図1に示すようなC面がY軸方向に向いた結晶粒10に対して、X軸方向から力が加わると、C面がX軸方向に向く傾向が現れる。C面がX軸方向に向いても起立状態としては何ら問題はないが、押し出しによって結晶粒に与えられるエネルギーは有限であるため、C面がX軸方向に向く動作に対してエネルギーが配分されると、その分、C面が起立する動作に対するエネルギー配分が少なくなると考えられるからである。

【0080】熱電性能を向上させるためには、C面を起立させることが重要であり、一軸配向であるか自由起立配向であるかはさほど問題ではない。従って、C面の起立に寄与する方向にエネルギーを供給し、なるべく無駄なエネルギー配分を生じさせないことが、配向度の向上につながる。

【0081】即ち、プレ成形体13のC面の起立軸と該プレ成形体13の押し出し方向とを一致させるとともに、該プレ成形体13のC面の向きと該プレ成形体13が圧縮される方向とを一致させて、押し出しを行うことにより、同図中の拡大図2に示すように、より好適に起立した一軸配向が得られることになる。

【0082】以上説明したように、本発明の第2の形態によれば、C面の起立軸に沿って押し出しが行われるため、配向度が高い押し出し成形体14を得ることができる。

【0083】

【実施例】（要約）ラバーチューブ42内に半導体材料の粉末と溶媒とを充填し、上部カバー38と下部カバー40で上下方向を封止した状態でラバーチューブ42の両端を固定リング44で固定する。その後、このラバー

チューブ42をオイルバス46中に浸漬し、油圧を利用して該ラバーチューブ42内の半導体材料を側面から均等に押圧する(図19参照)。

【0084】(好適な実施例)「一の軸に対して直交する少なくとも3つの方向から押圧する」という思想と、「プレ成形体の結晶配向と押し出し方向とを一致させる」という前述した技術思想は、熱電性能を向上させる上で非常に有用な考え方である。ここでは、この特徴ある技術思想を産業上好ましいと思われる態様で具現化した例を示す。尚、前述した構成要素のうち、特に説明を加える必要がないと思われるものについては、同一名称および同一符号を付してその詳細な説明を省略する。また、以下に示す実施例は、本発明の一具現化例であり、本発明を限定するものではない。

【0085】図14は、本実施例に係る熱電モジュールの製造プロセスを示す工程図である。以下、同図に基づいて、この製造プロセスの構成を説明する。

【0086】まず、同図に示すように、半導体材料の原料となるビスマス(Bi)、テルル(Te)、セレン(Se)およびアンチモン(Sb)並びにドーパントとして使用する不純物を秤量し(ステップS10)、これらをルツボ30内に投入する。

【0087】次に、上記原料が投入されたルツボ30を加熱して、該原料を溶融し、原料溶融液である溶湯を作製する(ステップS12)。

【0088】続いて、上記ルツボ30内の溶湯を利用して、球状粉20若しくは薄状粉18を、また、溶融液を凝固した後粉碎して得た粉碎粉22またはこれらの組み合わせからなる粉末材料を作製する(ステップS14)。以下、球状粉20、粉碎粉22および薄状粉18の作製方法をそれぞれ別個に説明する。

【0089】図15は、球状粉20を作製する方法を示す斜視図である。同図に示すように、球状粉20を作製する場合には、ルツボ30内の溶湯を高速で回転する回転ディスク26上に滴下して、該溶湯を遠心力によって飛散させ、急速に凝固させる。その結果、微細な粒径を有する球状粉20が得られる。その後、得られた球状粉20を分級して粒径を揃え、これをプレ成形体の材料とする。

【0090】図16は、粉碎粉22を作製する方法を示す工程図である。同図に示すように、粉碎粉22を作製する場合には、ルツボ30内の溶湯を凝固させてインゴット32を作製し、これをミル34内に投入して粉碎する(ステップS100)。

【0091】そして、ミル34から排出された粉末原料をフィルタ36にかけて分級し、34~108 μ m程度の粉末に整粒する(ステップS102)。

【0092】その後、上記整粒後の粉末を真空排気下でガラスアンプル内に投入し、該ガラスアンプル内に水素を注入して該ガラスアンプル内の圧力を0.9気圧に設

定する。そして、このガラスアンプルを加熱炉内に設置し、350℃で10時間加熱して、粉末の水素還元を行う(ステップS104)。

【0093】こうして得られた粉碎粉22をプレ成形体の材料とする。

【0094】図17は、薄状粉18の作製方法を示す部分断面図である。同図に示すように、薄状粉18を作製する場合には、ルツボ30内の溶湯をノズル27に供給し、これを回転する冷却ロール28の表面に滴下して、サブミクロンクラスの結晶粒を有する薄状粉18を急冷ロール法によって製造する。薄状粉18を積層したものをプレ成形体として使用する場合には、冷却ロール28の表面に形成され、剥離して得られた薄状粉18を膜厚方向に複数積層して積層体29を形成する。

【0095】以上のようにして作製した球状粉20、粉碎粉22若しくは薄状粉18またはこれらの組み合わせを、以下に示す手順で押圧し、プレ成形体13を形成する(図14のステップS16)。

【0096】図18は、図14に示したプレ成形体形成工程の第1の手順を示す斜視図である。プレ成形体13の形成は、同図に示すように、まず、下端が下部カバー40で封止されたラバーチューブ42内に水素還元後の粉末を充填する。このとき潤滑剤として機能する揮発性の溶媒を混入しておく。そして、ラバーチューブ42の上端を上部カバー38で封止し、該ラバーチューブ42の下端および上端の双方を固定リングでシールする。この上部カバー38と下部カバー40は、いずれも剛体で形成されており、粉末の上下方向の動きを拘束する。

【0097】図19は、図14に示したプレ成形体形成工程の第2の手順を示す斜視図である。同図に示すように、球状粉20、粉碎粉22若しくは薄状粉18またはこれらの組み合わせからなる粉末をラバーチューブ42に充填した後、該ラバーチューブ42の上端を固定リング44でシールして、オイルバス46内に投入する。

【0098】図20は、図14に示したプレ成形体形成工程の第3の手順を示す斜視図である。同図に示すように、ラバーチューブ42をオイルバス46に投入した後、パンチ48を用いて、オイルバス46中のオイルを押圧する。その結果、ラバーチューブ42の側面が油圧によって変形し、該ラバーチューブ42内の粉末が圧縮される。このとき、該粉末とともにラバーチューブ42内に混入した溶媒が潤滑剤となって、粉末同士の動きを滑らかにし、C面を円滑に配向させる。

【0099】その後、ラバーチューブ42から圧縮された粉末を取り出し、該粉末内に含まれた溶媒を蒸発させて、これをプレ成形体13とする。その後、図10乃至図12に示したような円柱または矩形的のダイス16を用いて、プレ成形体13の押し出しを行い、押し出し成形体14を形成する(図14のステップS18)。

【0100】その後、得られた押し出し成形体14を所

望の形状にカッティングして、P型およびN型の熱電半導体素子15を形成し（ステップS20）、その後、この熱電半導体素子15を用いて熱電モジュール100を組み立てる（ステップS22）。

【0101】図21は、図14に示すプロセスによって製造された熱電モジュール100の構造を示す斜視図である。同図に示すように、熱電モジュール100は、P型熱電半導体素子15-1およびN型熱電半導体素子15-2の上面および下面に一对の電極50が固着されて製造される。

【0102】このとき、上記電極50は、P型熱電半導体素子15-1およびN型熱電半導体素子15-2のC面の起立軸によって貫かれる位置に配設される。このような電極50の配置により、該電極50を介して供給された電流は、C面の起立軸と平行な方向、即ち、電気抵抗率 ρ の低い方向に流れることになる。

【0103】上記実施例では、球状粉20、粉碎粉22若しくは薄状粉18またはこれらの組み合わせからなる粉末をプレ成形体13の材料としたが、球状粉20を用いてプレ成形体を形成することが好ましい。これは、球状粉20の形状によるものと考えられる。

【0104】即ち、球状粉20は、微小な球形を有する粉末であるため、押圧下でも動きやすいという性質を有する。従って、球状粉20をプレスすると、まず、該球状粉20が隙間なく詰まった密度の高い状態となる。そして、この密度の高い状態から押圧されて、結晶粒の破壊と再結晶が繰り返されるため、微細で配向度の高い結晶粒からなるプレ成形体13が得られるものとする。球状粉20についてさらに詳細に説明すると次のようになる。

表1 N型熱電半導体素子の特性

粉末の平均粒径(μm)	プレ成形体の成形方法	温度($^{\circ}\text{C}$)	速度(mm/min)	性能指数Z($\times 10^{-3}/\text{K}$)
50	冷間プレス	480	0.5	3.2
10	冷間プレス	350	2.5	3.4
50	ホットプレス	480	0.5	3.0
10	ホットプレス	350	2.5	3.3

上記表1に見られるように、性能指数の高いN型の熱電半導体素子が得られた。

【0110】（実験2） $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ の溶湯を作製し、回転ディスク法により、 $10\mu\text{m}$ および $50\mu\text{m}$ のP型球状粉を作製する。その後、冷間プレスおよびホットプレスによって、この球状粉からプレ成形体を形成する。そして、押し出し比6の矩形ダイスを用

【0105】球状粉20は、粉末生成工程でのコンタミネーションの混入はなく、清浄で球形で比表面積が小さな粉末であるので、焼結性に優れ、粒径が小さな粉末であっても容易に焼結体あるいは、冷間圧粉体が作製できる。しかも、粉末自身が急冷凝固されて作られているので、微細な組織を有する。よって、それら予備成形体の結晶組成は、微細な結晶粒となっている。

【0106】また、粉末内の偏析もなく粒度分布が狭いため、予備成形体を塑性加工する際には均一な変形が行われることになり、均質な成形品が得られる。また、球状粉末であるため、粉末同士は点接触する。よって、焼結および塑性加工の工程で、その接触点では応力集中が起き、そこで発生するドライビングフォースによる破壊と結晶配向（回転）が強く起き、高性能な素子が成形される。

【0107】そこで、回転ディスク法によって作製した球状粉を用いてN型およびP型の焼結体を形成し、その熱電性能を測定したので、その測定方法および結果を以下に示す。

【0108】（実験1） $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ に0.08wt%の HgBr_3 を混合して、回転ディスク法により、 $10\mu\text{m}$ および $50\mu\text{m}$ のN型球状粉を作製する。その後、冷間プレスおよびホットプレスによって、この球状粉からプレ成形体を形成する。そして、押し出し比6の矩形ダイスを用いて、このプレ成形体を押し出し、押し出し成形体を形成する。このときの押し出し温度は、 480°C および 350°C とし、押し出し速度は、 $0.5\text{mm}/\text{min}$ および $2.5\text{mm}/\text{min}$ とする。この実験の結果は、以下のようになった。

【0109】

いて、このプレ成形体を押し出し、押し出し成形体を形成する。このときの押し出し温度は、 480°C および 350°C とし、押し出し速度は、 $0.5\text{mm}/\text{min}$ および $2.5\text{mm}/\text{min}$ とする。この実験の結果は、以下のようになった。

【0111】

表2 P型熱電半導体素子の特性

粉末の平均 粒径(μm)	プレ成形体の 成形方法	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	速度 (mm/min)	性能指数Z ($\times 10^{-3}/\text{K}$)
50	冷間プレス	480	0.5	3.5
10	冷間プレス	350	2.5	3.7
50	ホットプレス	480	0.5	3.3
10	ホットプレス	350	2.5	3.6

上記表2に見られるように、性能指数の高いP型の熱電半導体素子が得られた。また、押し出し成形品に対して、後処理として押し出し温度よりも0～100℃位の低い温度でのアニール処理を組み合わせることで、さらに性能指数を上げることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】層状構造化合物の結晶構造を示す模式斜視図である。

【図2】層状構造化合物の多結晶の構造を示す模式斜視図である。

【図3】一軸プレスによる結晶粒の配向傾向を示す模式斜視図である。

【図4】自由起立配向した結晶粒の状態を示す模式斜視図である。

【図5】円形のプレ成形体を形成する工程の実行状態を示す模式斜視図である。

【図6】図5に示した工程によって得られたプレ成形体の配向状態を示す模式図である。

【図7】矩形のプレ成形体を形成する工程の実行状態を示す模式斜視図である。

【図8】図7に示した工程によって得られたプレ成形体の配向状態を示す模式図である。

【図9】図5および図7に示した工程によってプレ成形体の内部で起こる現象を概念的に示す模式斜視図である。

【図10】本発明の第2の形態に係る円形押し出し工程の実行状態を示す斜視図である。

【図11】本発明の第2の形態に係る矩形押し出し工程の実行状態を示す斜視図である。

【図12】本発明の第2の形態に係る積層材料を用いた押し出し工程の実行状態を示す斜視図である。

【図13】一軸プレスによって形成したプレ成形体を押し出す工程を示す斜視図である。

【図14】本実施例に係る熱電モジュールの製造プロセスを示す工程図である。

【図15】球状粉20を作製する方法を示す斜視図である。

【図16】粉碎粉22を作製する方法を示す工程図である。

【図17】薄状粉18の作製方法を示す部分断面図である。

【図18】図14に示したプレ成形体形成工程の第1の手順を示す斜視図である。

【図19】図14に示したプレ成形体形成工程の第2の手順を示す斜視図である。

【図20】図14に示したプレ成形体形成工程の第3の手順を示す斜視図である。

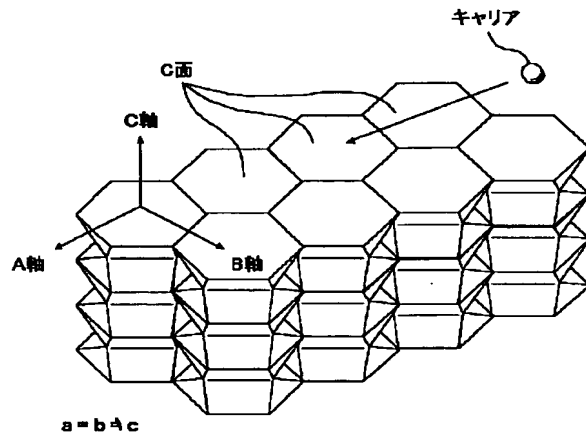
【図21】図14に示すプロセスによって製造された熱電モジュール100の構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

10…結晶粒、12…半導体材料、13…プレ成形体、14…押し出し成形体、15…熱電半導体素子、15-1…P型熱電半導体素子、15-2…N型熱電半導体素子、16…ダイス、18…薄状粉、20…球状粉、22…粉碎粉、24…材料外縁、26…回転ディスク、27…ノズル、28…冷却ロール、29…積層体、30…ルツボ、32…インゴット、34…ミル、36…フィルタ、38…上部カバー、40…下部カバー、42…ラバークューブ、44…固定リング、46…オイルバス、48…パンチ、50…電極、100…熱電モジュール、P…押圧方向

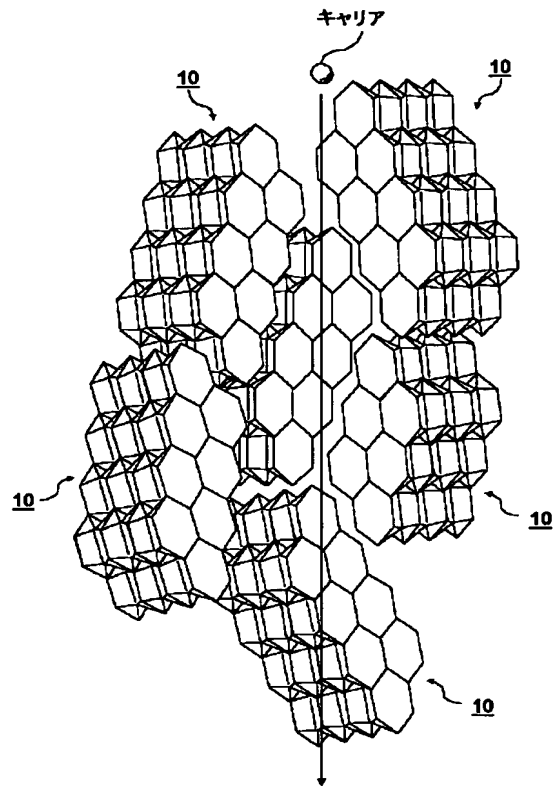
【図1】

図1 層状構造化合物の多結晶構造



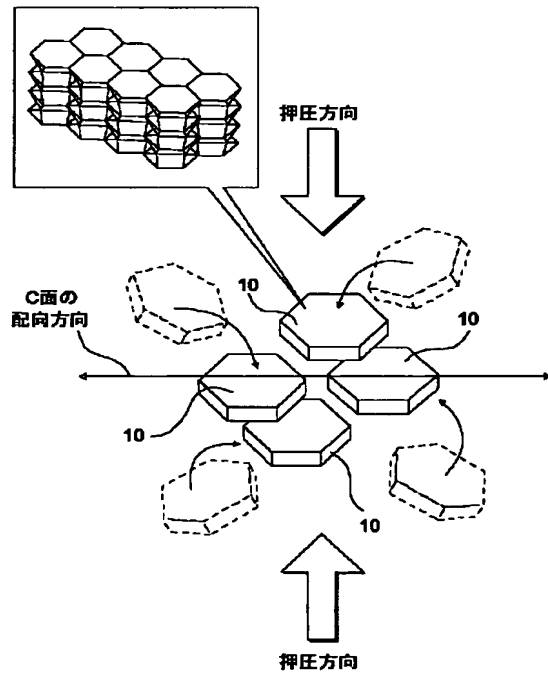
【図2】

図2 層状構造化合物の多結晶構造とC面の起立配向



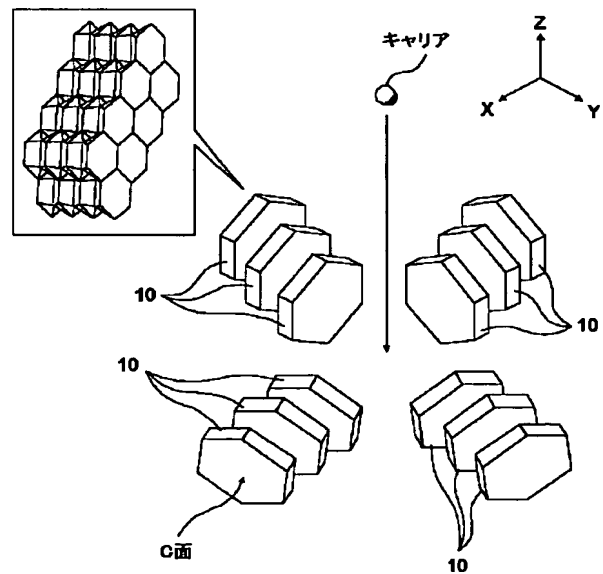
【図3】

図3 一軸プレスによる結晶粒の配向傾向



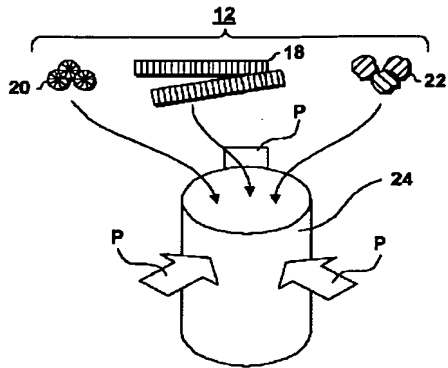
【図4】

図4 自由起立配向



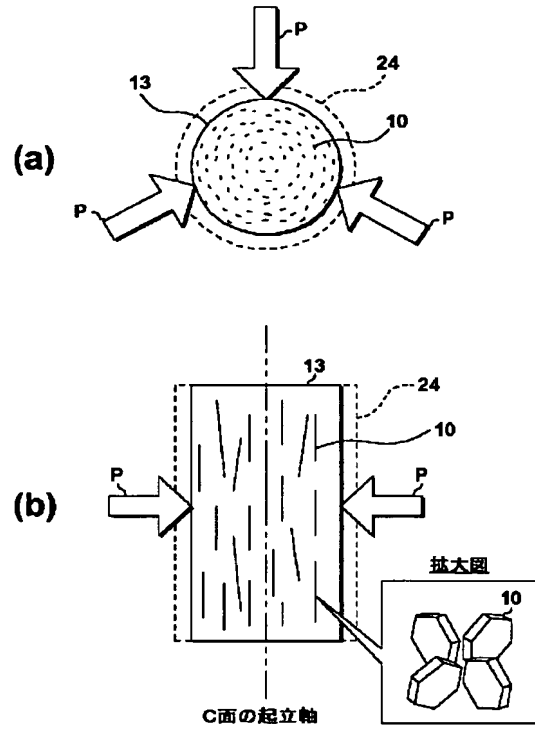
【図5】

図5 プレ成形体の形成(円形)



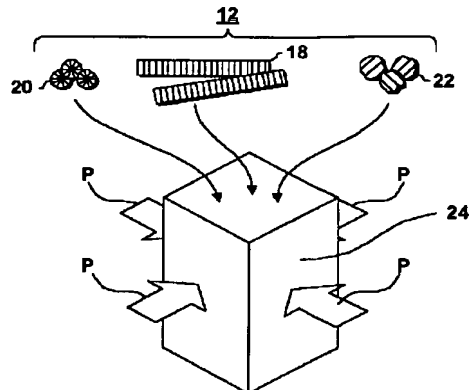
【図6】

図6 プレ成形体の配向状態(円形)



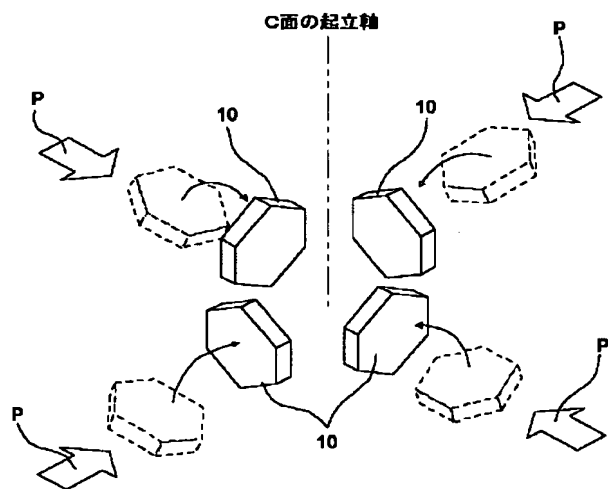
【図7】

図7 プレ成形体の形成(矩形)



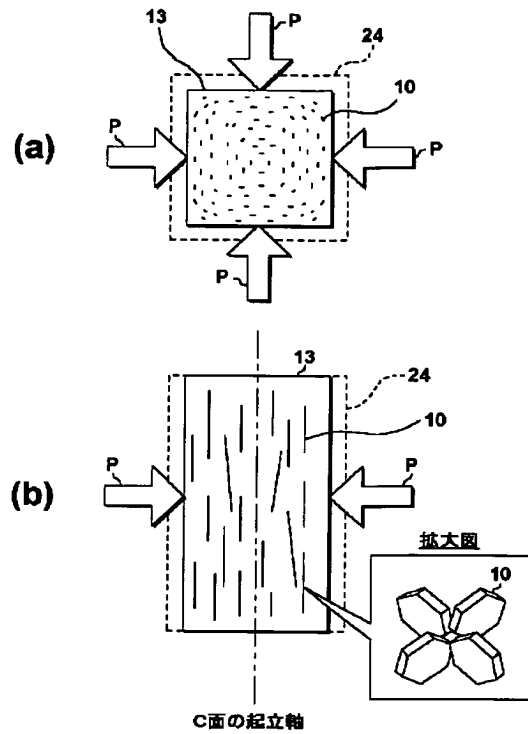
【図9】

図9 プレ成形体の内部で起こる現象



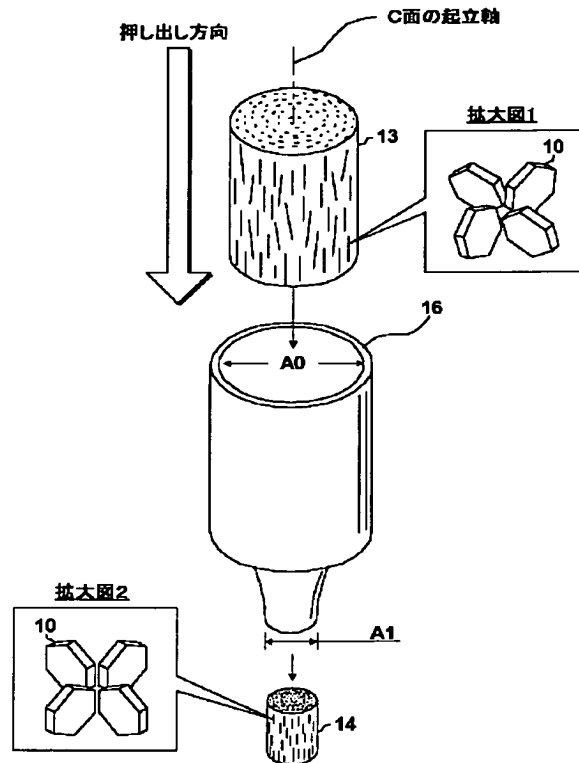
【図8】

図8 プレ成形体の配向状態(矩形)



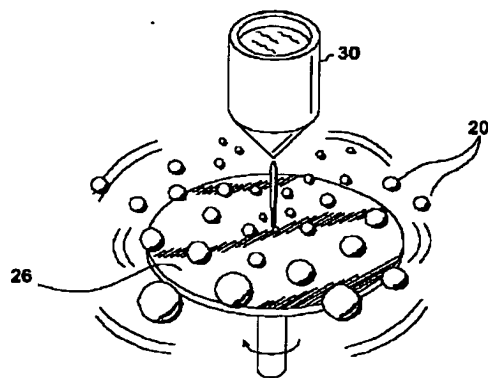
【図10】

図10 プレ成形体の押し出し(円形)



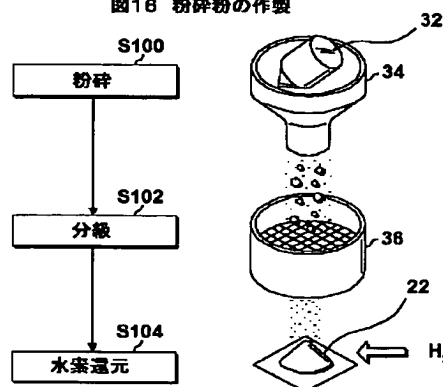
【図15】

図15 球状粉の作製



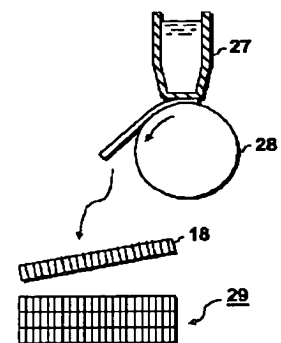
【図16】

図16 粉碎粉の作製



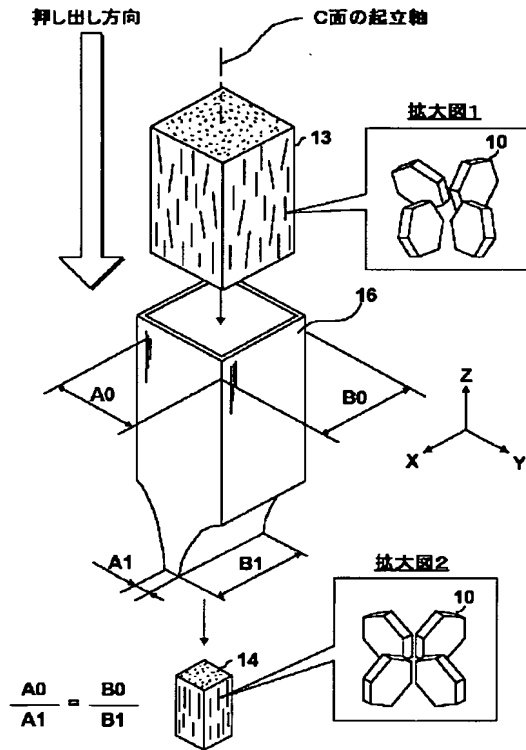
【図17】

図17 薄状粉の作製



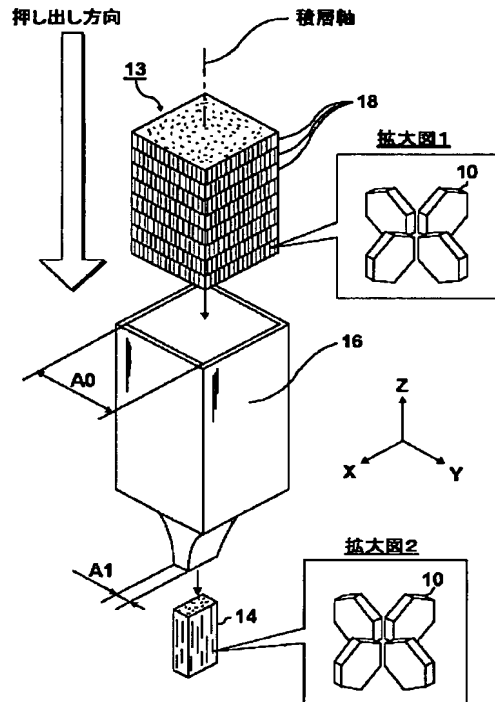
【図11】

図11 プレ成形体の押し出し(矩形)



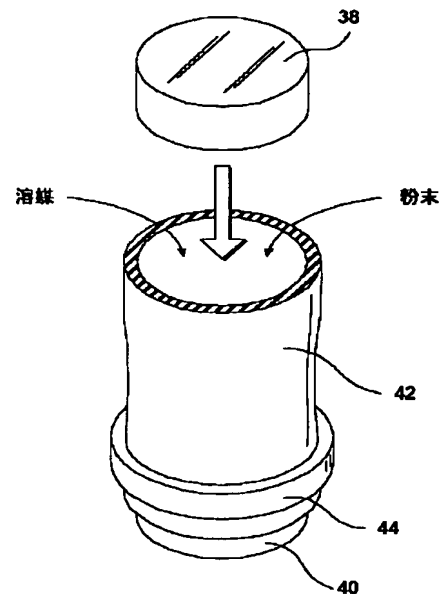
【図12】

図12 プレ成形体の押し出し(積層材料)



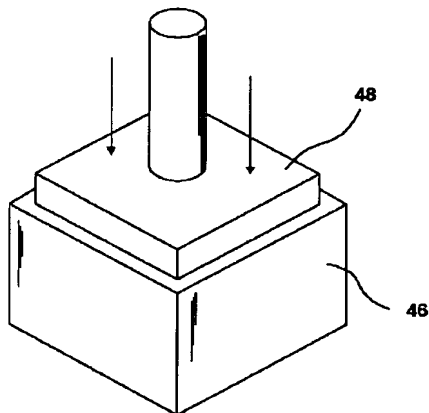
【図18】

図18 プレ成形体の形成工程1



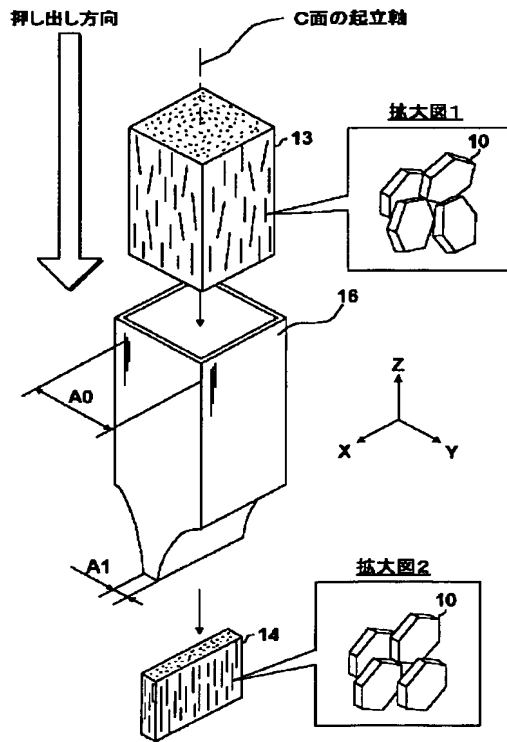
【図20】

図20 プレ成形体の形成工程3



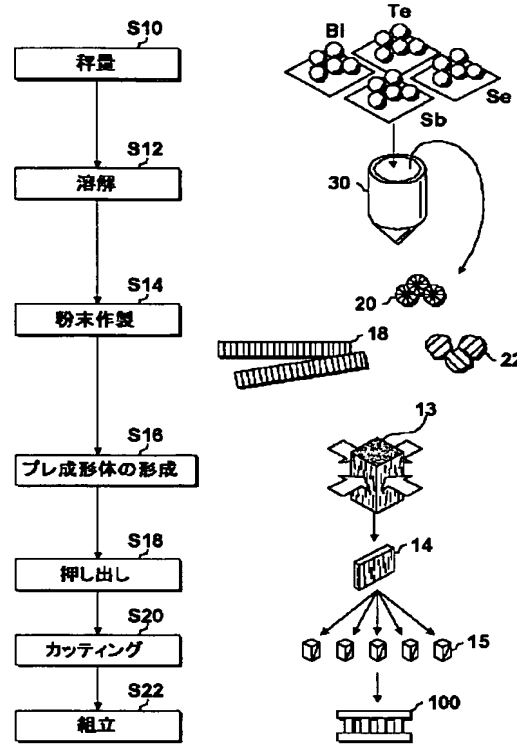
【図13】

図13 一軸プレスによって形成したプレ成形体の押し出し



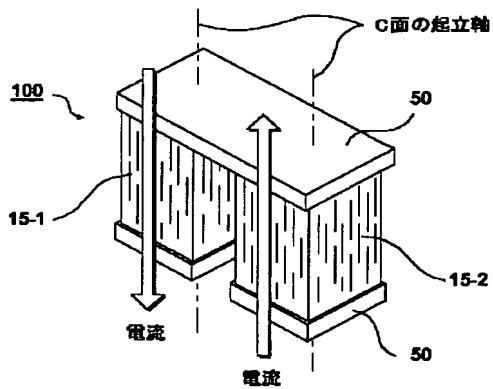
【図14】

図14 熱電モジュールの製造プロセス



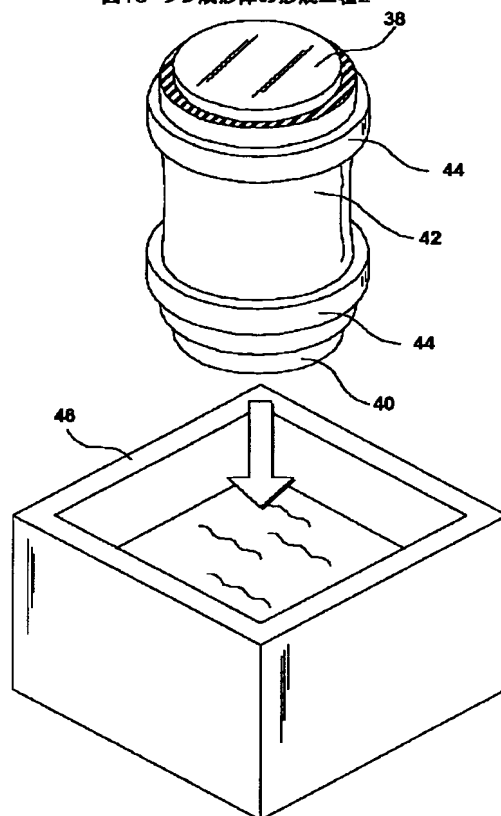
【図21】

図21 本発明に係る熱電モジュールの構造



【図19】

図19 プレ成形体の形成工程2



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 喜代治
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究所内

(72)発明者 池田 圭介
宮城県仙台市泉区鶴ヶ丘1-20-98